

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

2 NOV 2001

PCT

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts LEA33714-WO	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08161	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 22/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 02/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08L69/00		
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 05/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 07.11.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Rousseau, F Tel. Nr. +49 89 2399 8297 



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-34 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-15 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.
4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-15
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-15
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-15
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

1. Keines der im internationalen Recherchenbericht zitierten Dokumente beschreibt ein Blend enthaltend Polycarbonat und/oder Polyester碳酸, ein Phosphonatamin der Formel (I) und eine Phosphorverbindung der Formel (IIa), (IIb), (IIc) oder (IIId). Der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche 1 bis 15 scheint somit die Bedingungen des Art. 33(2) PCT zu erfüllen.
2. EP-A-0 640 655 (D1) betrifft Formmassen enthaltend Polycarbonat und eine Phosphorverbindung der Formeln (IIa). Da sich die in D1 beschriebenen Formmassen insbesondere zur Herstellung von Datentechnik-Gehäuseteilen eignen, wird D1 zur Analyse der erfinderischen Tätigkeit als nächstliegender Stand der Technik angesehen. Der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche unterscheidet sich von D1 dadurch, daß die Formmassen Phosphonataminverbindungen der Formel (I) enthalten. Den Anmeldungsunterlagen sind keinerlei Vergleichsbeispiele mit den aus D1 bekannten Formmassen zu entnehmen. Es wurde nicht gezeigt, welche Aufgabe durch die kombinierte Verwendung von Phosphorverbindungen der Formel (IIa) und Phosphonataminen der Formel (I), wo A ein Rest der Formel (IIa) oder (IIb) bedeutet, gelöst wird. Das gleiche gilt für die kombinierte Verwendung der Phosphorverbindungen der Formel (IIb), (IIc) oder (IIId) mit Phosphonatamin der Formel (I), wo A ein Rest der Formel (IIa) oder (IIb) bedeutet. Die dem Anmeldungsgegenstand gegenüber D1 zugrundeliegende objektive technische Aufgabe, die durch den Zusatz der Phosphonataminverbindungen der Formel (I) gelöst wird, ist daher darin zu sehen, weitere Formmassen bereitzustellen. Aus EP-A-0 594 553 (D2), US-A-5 844 028 (D3) und US-A-4 054 544 (D4) ist die Verwendung der Komponente (I) als Flammenschutzmittel bekannt. Wenn der Fachmann weitere Formmassen bereitstellen wollte, war es daher für ihn im Hinblick auf D2, D3 und D4 naheliegend, den Zusatz von Phosphonataminverbindungen der Formel (I) auszuprobieren. Dem Gegenstand der vorliegenden Ansprüche liegt daher keine erfinderische Tätigkeit im Sinne von Art. 33(3) PCT zugrunde.
3. Der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche ist gewerblich anwendbar (Art. 33(4) PCT).

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/18118 A2

not sk

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 69/00 (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08161

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. August 2000 (22.08.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 41 827.6 2. September 1999 (02.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZOBEL, Michael [DE/DE]; Linnicher Strasse 10, 40547 Düsseldorf (DE). ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstrasse 51, 41540 Dormagen (DE). DERR, Torsten [DE/DE]; Johann-Hendel-Strasse 15, 41542 Dormagen (DE). WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 41, 51375 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 01/18118 A2

(54) Title: FLAME-RESISTANT POLYCARBONATE ABS MOULDING MATERIALS

(54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE POLYCARBONAT-BLENDS

(57) Abstract: The invention relates to polycarbonate moulding materials that are provided with phosphonatamines and phosphorus compounds. Said polycarbonate moulding materials have excellent flame resistance and very good mechanical properties such as weld line strength or elastic modulus and a good raw clay.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphonataminen und Phosphorverbindungen ausgerüstete Polycarbonat-Formmassen, die einen ausgezeichneten Flammschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften wie Bindehaftfestigkeit oder E-Modul und einen guten Rohnton aufweisen.

1. A 33714



C

D

Flammwidrige Polycarbonat-Blends

5 Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphonataminen und Phosphorverbindungen ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Blends, die einen ausgezeichneten Flammschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften wie Bindehaftfestigkeit oder E-Modul und einen guten Rohton aufweisen.

10 US-P 4 073 767 und 5 844 028 beschreiben cyclische Phosphorverbindungen einschließlich Phosphorinan-Ringe als geeignete Flammschutzmittel für Polyurethane, Polycarbonate, Polyester und Polyamide. In US-P 4 397 750 werden bestimmte cyclische Phosphonatester als effiziente Flammschutzmittel für Polypropylen und andere Polyolefine beschrieben. In US-P 5 276 066 und US-P 5 844 028 werden
15 bestimmte (1,3,2-Dioxaphosphorinanmethan)-Amine beschrieben, die geeignete Flammschutzmittel für Polyurethane, Polyester, Styrolpolymere, PVC, PVAc oder Polycarbonat darstellen.

US-P 3 505 431, FR-P 1 371 139, US-P 3 711 577, US-P 4 054 544 beschreiben
20 acyclische Trisphosphonatamine, die z.T. halogeniert sind.

In EP-A 0 640 655 werden Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigen Copolymerisaten und Pfropfpolymerisaten beschrieben, die mit monomeren und/oder oligomeren Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstet werden können.

25 In EP-A 0 363 608 werden flammwidrige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Pfropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammschutzadditive beschrieben. Für manche Anwendungen, wie beispielsweise Formteile im Innern von Gehäuseteilen, ist die Wärmeformbeständigkeit dieser Mischungen oft nicht ausreichend.
30

In US-P 5 061 745 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Pfropfpolymerisat und/oder styrolhaltigem Copolymer und Monophosphaten als Flammenschutzadditive beschrieben. Zur Herstellung dünnwandiger Gehäuseteile ist das Niveau der Spannungsrissbeständigkeit dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

Eine Kombination aus Phosphonataminen und Phosphorverbindungen wird weder in WO 9740092 noch in EP-A 728 811 beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Polycarbonat-Formmassen mit einer verbesserten Flammfestigkeit durch verbesserte Nachbrennzeiten und ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften wie Bindenahtfestigkeit, E-Modul sowie einer guten Verarbeitbarkeit und Rohton. Dieses Eigenschaftsspektrum wird besonders bei Anwendungen im Bereich Datentechnik wie etwa für Gehäuse von Monitoren, Druckern, Printern, Kopierern usw. gefordert.

Es wurde nun gefunden, dass Zusammensetzungen, die Polycarbonat und Phosphonamine in Kombination mit Phosphorverbindungen und/oder Salzen von Phosphatverbindungen und gegebenenfalls weiteren Blendpartnern enthalten, die gewünschten Eigenschaften aufweisen.

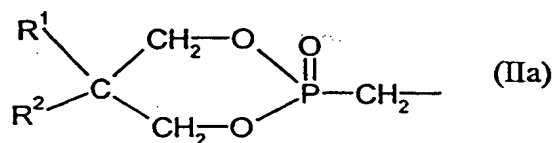
Gegenstand der Erfindung sind daher Zusammensetzungen enthaltend Polycarbonat, mindestens ein Phosphonatamin der Formel (I)

$$A_{3-y}-N-B_y \quad (I),$$

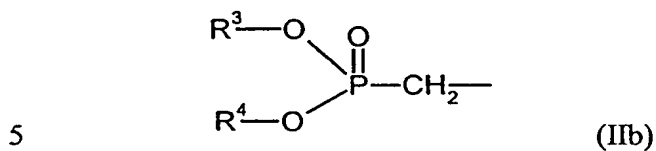
in welcher

A für einen Rest der Formel (IIa)

- 3 -



oder (IIb)



steht,

10 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkyl oder für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -Aryl, stehen,

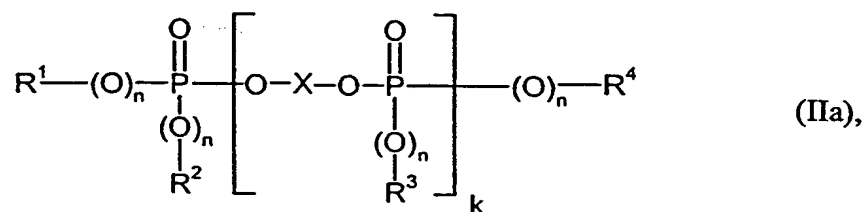
R^3 und R^4 unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -Aryl stehen oder

15 R^3 und R^4 zusammen für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ -Alkylen stehen,

y die Zahlenwerte 0, 1 oder 2 bedeuten und

20 B unabhängig für Wasserstoff, gegebenenfalls halogeniertes $\text{C}_2\text{--C}_8$ -Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -Aryl steht,

und mindestens eine Phosphorverbindung der Formeln (IIa), (IIb), (IIc) und (IId)



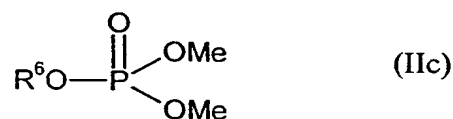
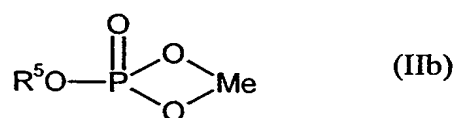
worin

5 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 - bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C_5 - bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{20} -Aryl oder C_7 - bis C_{12} -Aralkyl stehen,

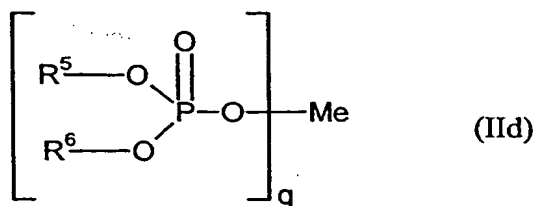
10 n unabhängig voneinander, 0 oder 1

k 0 bis 30 und

15 X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,



- 5 -



worin

5 R^5 und R^6 unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl substituiertes $\text{C}_5\text{-C}_6$ -Cycloalkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl oder $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -Aralkyl bedeuten,

oder

10

R^5 und R^6 im Falle der Formel (IIId) eine Alkyl-Kette, vorzugsweise mit bis zu 6, insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bilden,

15

Me für ein Metall, ausgewählt aus der 1. bis 3. Hauptgruppe und VIII, 1B und 2B der Nebengruppe des Periodensystems steht,

und q durch die Wertigkeit des Metallions bestimmt wird,

20

und gegebenenfalls Schlagzähmodifikatoren.

25

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält vorzugsweise 0,1 bis 30, besonders bevorzugt 1 bis 25, ganz besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-Teile Phosphonatamin und vorzugsweise 0,5 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 18, insbesondere 2 bis 15 Gew.-Teile Phosphorverbindung, wobei die Mengenangaben bezogen sind auf die Gesamtmischung.

Vorzugsweise enthalten die Zusammensetzungen als Schlagzähmodifikator Pfpf-polymerisat und gegebenenfalls Vinyl(co)polymerisat und/oder Polyalkylenterephthalat.

5 Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Blends enthaltend

A) 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat

10 B) 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile Pfpf-polymerisat von

B.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf

15

B.2) 95 bis 5, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% einer oder mehrerer Pfpfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $<0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $<-20^{\circ}\text{C}$,

20 C) 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,

25 D) 0,1 bis 30 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-Teile Phosphonatamin der oben beschriebenen Formel (I)

E) 0,5 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 18 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teile, ausgewählt aus mindestens einer Phosphorverbindung der oben beschriebenen Formeln (IIa), (IIb), (IIc) und (IId),

30

F) 0 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teile, insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin,

wobei die Summe der Gew.-Teile der Komponenten 100 ergibt.

5

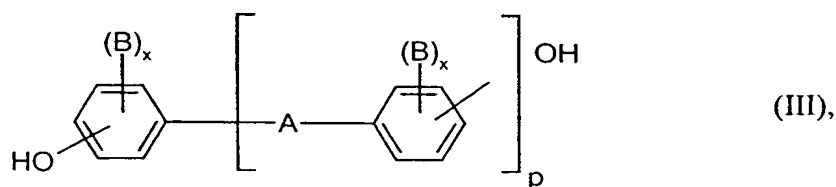
Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbe-
 10 kannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe bei-
 spielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Pub-
 lishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376,
 DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromati-
 scher Polyester-carbonate z. B. DE-OS 3 077 934).

15

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von
 Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aro-
 matischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalo-
 geniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung
 20 von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Ver-
 wendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispiels-
 weise Triphenolen oder Tetraphenolen.

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen
 25 Polyester-carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (III)

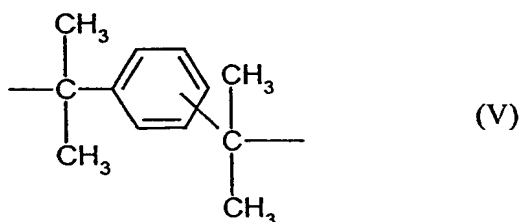
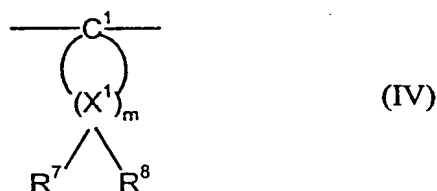


wobei

- A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalky-
 den, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische
 gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

5

oder ein Rest der Formel (IV) oder (V)



10

- B jeweils C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor
 und/oder Brom

15 x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

20 R⁷ und R⁸ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff
 oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X¹ Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einen Atom X^1 , R^7 und R^8 gleichzeitig Alkyl sind.

5 Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)- C_1 - C_5 -alkane, Bis-(hydroxyphenyl)- C_5 - C_6 -cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

10 Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten
15 Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

20 Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

25 Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butyl-
30 phenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzen-

den Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittel-
5 molekulargewichte (M_w , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmes-
sung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise ver-
zweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezo-
10 gen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als
dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenoli-
schen Gruppen.

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstel-
15 lung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A) können auch 1 bis
25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an ein-
zusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen
eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw.
nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxan-
20 haltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die
Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsum-
men an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten
25 Diphenole, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Poly-
estercarbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Tere-
phthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C₁-C₂₂-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C₂-C₂₂-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 2 940 024 und DE-OS 3 007 934).

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Napthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-

hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxy-phenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl)-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

- 10 In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate
- 15 kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-

20 Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

25 Komponente B

Die Komponente B umfasst ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

- 30 B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf

B.2 95 bis 5, vorzugsweise 70 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $< -20^{\circ}\text{C}$.

5 Die Pfropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise 0,10 bis 0,5 μm , besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40 μm .

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

10

B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C_1 - C_4)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

15

B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

20

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

25

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Für die Pfropfpolymerisate B geeignete Pfropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und

30

gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

5 Bevorzugte Pfropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, dass die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb $<10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $<0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $<-10^{\circ}\text{C}$ liegt.

10

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

15 Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z.B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z. B. in der DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pfropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

20 Die Pfropfcopolymerisate B werden durch radikalische Polymerisation, z.B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

25 Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-P 4 937 285 hergestellt werden.

30 Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymeri-

sation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen.

5 Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

15 Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

20 Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

25 Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage B.2.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfpfgrundlage B.2 zu beschränken.

- 5 Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfpfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfpfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.
- 10

Weitere geeignete Pfpfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pfpfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

15

Der Gelgehalt der Pfpfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

- 20 Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

25 **Komponente C**

Die Komponente C umfasst ein oder mehrere thermoplastische Vinyl (co)polymerisate C.1 und/oder Polyalkylenterephthalate C.2.

- 30 Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile),

(Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

- 5 C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und
- 10 C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise
- 15 Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Die (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

20

Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massopolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation)

25 zwischen 15 000 und 200 000.

30

Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2 sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

5

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexan-diessigsäure.

10

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

15

20

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-OS 1 900 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

25

30

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol

und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

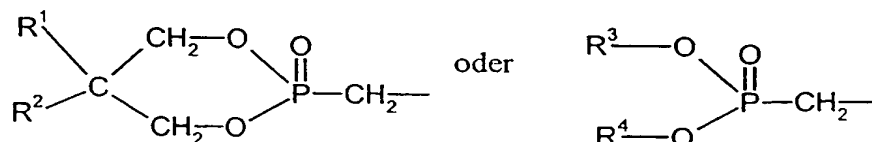
15 Komponente D

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Flammschutzmittel wenigstens eine Phosphonatamin-Verbindung der Formel (I)



in welcher

25 A für



steht,

wobei

R¹, R², R³ und R⁴ sowie B und y die oben angegebene Bedeutung haben.

B steht vorzugsweise unabhängig für Wasserstoff, für Ethyl, n- oder iso-Propyl, welche durch Halogen substituiert sein können, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl und/oder Halogen substituiertes C₆-C₁₀-Aryl, insbesondere Phenyl oder Naphthyl.

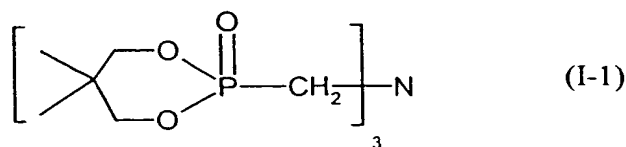
Alkyl in R¹, R², R³ und R⁴ steht unabhängig vorzugsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sec. oder tert. Butyl, Pentyl oder Hexyl.

Substituiertes Alkyl in R¹, R², R³ und R⁴ steht unabhängig vorzugsweise für durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, insbesondere für ein- oder zweifach substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sec. oder tert.-Butyl, Pentyl oder Hexyl.

R³ und R⁴ bilden zusammen mit dem Kohlenstoff, an das sie gebunden sind, vorzugsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

C₆-C₁₀-Aryl steht in R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig vorzugsweise für Phenyl, Naphthyl oder Binaphthyl, insbesondere o-Phenyl, o-Naphthyl, o-Binaphthyl, welche durch Halogen (im allgemeinen ein-, zwei- oder dreifach) substituiert sein können.

Beispielhaft und vorzugsweise werden genannt: 5,5,5',5',5'',5'''-Hexamethyl-tris(1,3,2-dioxaphosphorinan-methan)amin-2,2',2''-trioxid der Formel (I-1)

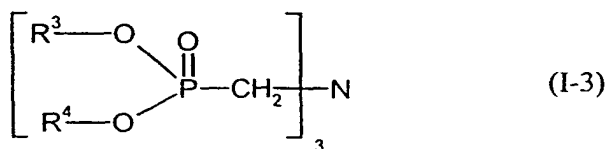
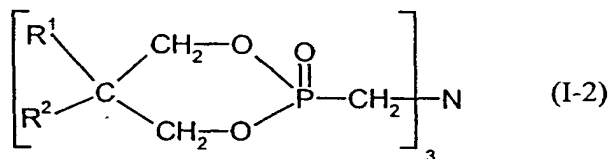


(Versuchsprodukt XPM 1000 Fa. Solutia Inc., St. Louis, USA)

1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-dibutyl-5,5-dimethyl-, 2-oxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-N-ethyl-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N[(5,5-dichloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)-methyl]-5,5-di-chloromethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[(5,5-di-chloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dichloromethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-di-(4-chlorobutyl)-5,5-dimethyl-2-oxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methan]-N-(2-chloroethyl)-5,5-di(chloromethyl)-, P2-dioxid.

Bevorzugt sind weiterhin:

Verbindungen der Formel (I-2) oder I-3)



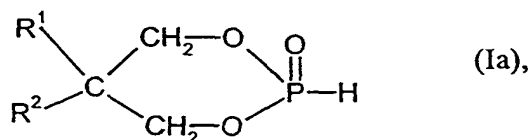
wobei

R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-2), (I-1). Besonders bevorzugt sind auch die oben genannten Einzelverbindungen.

Die Verbindungen der Formel (I) können nach folgenden Verfahren hergestellt werden:

- a) PCl_3 wird zu einer Mischung von 1,3-Diol-Derivaten, Wasser und einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur von $10-60^\circ\text{C}$ zugegeben. Man erhält dabei ein 5,5-disubstituiertes 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-oxid der Formel (Ia)



wobei R_1 und R_2 die oben genannte Bedeutung haben,

- b) nach Reinigung wird das 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-oxid in Paraformaldehyd mit einem Amin $\text{B}_y\text{NH}_{3-y}$, wobei B und y die oben genannte Bedeutung haben, zur Reaktion gebracht,
- c) nach erneuter Reinigung und Trocknung wird das Phosphonatamin der Formel (I) erhalten.

Eine detaillierte Beschreibung des Herstellungsverfahrens kann aus US-Patentschrift 5 844 028 entnommen werden.

Komponente E

Die Komponente E umfasst eine oder mehrere Phosphor-Verbindungen oder eine Mischung aus wenigstens einer Mono- und wenigstens einer Oligomeren-Phosphor-
5 verbindung der oben genannten Formeln (IIa), (IIb), (IIc) und (IId).

In der Formel (IIa) haben R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , die oben angegebenen Bedeutungen. Bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl. Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und
10 R^4 können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

15 X in der Formel (IIa) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich vorzugsweise von Diphenolen der Formel (III) ab wie z.B. Diphenylphenol, Bisphenol A bzw. von Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierten oder bromierten Derivaten.

20 n in der Formel (IIa) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

k steht für Werte von 0 bis 30, vorzugsweise für einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6.

25

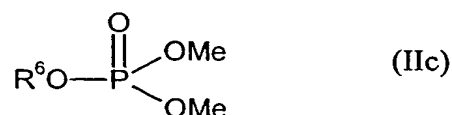
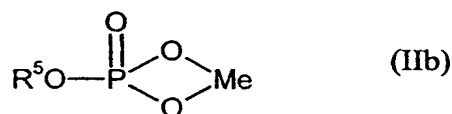
Als erfindungsgemäße Komponente E werden insbesondere Mischungen aus vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 40 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphorverbindung und wenigstens einer oligomeren Phosphorverbindung der Formel (IIa) beziehungsweise eines Gemisches von oligomeren Phosphorverbindungen in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 88 Gew.-%, bezogen auf
30 die Gesamtmenge an Phosphorverbindungen, eingesetzt.

Monophosphorverbindungen der Formel (IIa) sind insbesondere Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphensäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid.

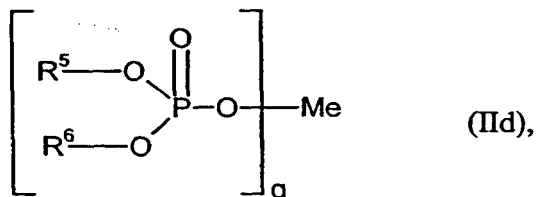
Die Mischungen aus monomeren und oligomeren Phosphorverbindungen der Formel (I) weisen durchschnittliche k-Werte von 0,3 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 6 auf.

Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente E sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 363 608, EP-A 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

Die erfindungsgemäßen Formmassen können als Phosphorverbindungen Metallverbindungen von Monoestern der Phosphorsäure der Formel (IIb) und/oder (IIc),



oder Metallverbindungen von Diestern der Phosphorsäure gemäß Formel (IId) enthalten



worin R^5 und R^6 , Me und q die zuvor beschriebene Bedeutung haben.

- 5 R^5 und R^6 stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für gegebenenfalls halogeniertes (vorzugsweise durch Chlor und/oder Brom) C_1 - C_{15} -, insbesondere C_1 - C_{10} -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen (vorzugsweise Chlor und/oder Brom) und/oder C_1 - C_6 -, insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, substituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Phenyl-
10 C_1 - C_4 -alkyl (wie Benzyl).

R^5 und R^6 stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

15

Geeignete Metalle Me stellen die 1. bis 3. Hauptgruppe sowie die Nebengruppe VIII, IB und IIB des Periodensystems (nach Mendelejew) dar, bevorzugt sind Metalle aus der 2. und 3. Hauptgruppe und der II. Nebengruppe.

- 20 Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Metalle Mg, Ca, Ba, Bor, Al und Zn.

- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Metallverbindungen der Phosphorsäureester sind literaturbekannte Verfahren wie beispielsweise das Umesterungsverfahren ausgehend von Triestern der Phosphorsäure oder das Säurehalogenid-Verfahren, ausgehend von Phosphorylchlorid geeignet (EP-A 0 801 116; J. Org. Chem. 1978, Vol. 43, Nr. 1, S. 24-31).
25

Vorzugsweise werden bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Phosphorsäure-
ester die anorganischen Reaktionskomponenten in feinstteiliger Form eingesetzt. Die
durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind $\leq 1 \mu\text{m}$, vorzugsweise $\leq 200 \text{ nm}$.

5

Komponente F

Die fluorierten Polyolefine F sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstempe-
raturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise
10 von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50}
von 0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis $20 \mu\text{m}$. Im allgemeinen haben die fluo-
rierten Polyolefine F eine Dichte von 1,2 bis $2,3 \text{ g/cm}^3$. Bevorzugte fluorierte Poly-
olefine F sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethy-
len(Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorier-
15 ten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht,
John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluoropolymers" von
Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite
623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober
1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastica Encyclo-
20 pedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New
York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch
Polymerisation von Tetrafluorethylen in wässrigem Medium mit einem freie Radi-
25 kale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumper-
oxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C ,
vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C . (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-
Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen
1,2 und $2,3 \text{ g/cm}^3$, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und $1 000 \mu\text{m}$ liegen.

30

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine F sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³ und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate F mit Emulsionen der Pfpfopolymerisate B eingesetzt.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Zubereitungen sind die fluorierten Polyolefine F:

- 10 F.1) als koagulierte Mischung mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei das fluorierte Polyolefin F bzw. Polyolefingemisch als Emulsion mit mindestens einer Emulsion der Komponenten A bis C gemischt und anschließend koaguliert wird.
- 15 F.2) als Präcompound mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei die fluorierten Polyolefine F als Pulver mit einem Pulver oder einem Granulat mindestens einer der Komponenten A bis C vermischt und in der Schmelze, im allgemeinen bei Temperaturen von 208°C bis 330°C in den üblichen Aggregaten wie Innenknetter, Extruder oder Doppelwellenschnecken, compoundiert wird.
- 20

Bevorzugte Zubereitungen für die fluorierten Polyolefine F sind koagulierte Mischungen mit einem Pfpfopolymerisat B oder einem Vinyl(co)polymerisat C.

- 25 Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine F sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 µm und Dichten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³.

- 30 Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus B und F wird zuerst eine wässrige Emulsion (Latex) eines Pfpfopolymerisates B mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisates F vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-

Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.

5 Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B kann den Anteil des Pfropfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Pfropfpolymerisat und fluoriertem Polyolefinen einschließen.

10 In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat F bei 95:5 bis 60:40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70
15 bis 100°C, getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

20 Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die
25 Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flamm-
schutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flamm-
schutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie
30 Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammoniummolybdat, Zink-

borat, Ammoniumborat, Bariummetaborat, Talk, Silikat, Siliziumoxid und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

Die erfindungsgemäßen Blends enthaltend die Komponenten A bis F und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die Komponente F vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung der Formmassen.

Die erfindungsgemäßen Blends eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit und Bindenahtfestigkeit und ihrer guten mechanischen Eigenschaften zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an Bruchbeständigkeit.

Die Blends der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguss hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:

- 5 Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Radkappen, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke, Massagegeräte und Gehäuse dafür, Spielfahrzeuge für Kinder, Flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, Heckspoiler, Wärmeisolierte Transportbehältnisse, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Formteile für
10 Sanitär- und Badeausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

- Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.
15

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.
20

Beispiele**Komponente A**

- 5 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

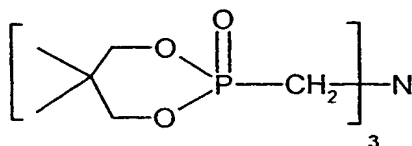
Komponente B

- 10 Pffropfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,40 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

15

Komponente C

- 20 Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente D

- 25 (XPM 1000 Entwicklungsprodukt Fa. Solutia Inc., St. Louis, USA)

Komponente E

E.1 Triphenylphosphat, Disflamoll TP® der Firma Bayer AG, Leverkusen, Deutschland

5

E.2 m-Phenylen-bis(di-phenylphosphat), Fyrolflex® der Firma AKZO, Nobel Chemicals GmbH, 52349 Düren, Germany.

Komponente F

10

Batch aus SAN/Teflon im Gewichtsverhältnis 1:1: Blendex 446, General Electric, N.Y., USA.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

15

Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3-l-Innenkneteter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

20

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm.

Zur Ermittlung der Bindenahtfestigkeit wird die Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 an der Bindenaht von beidseitig ausgespritzten Prüfkörpern (Verarbeitungstemperatur 260°C) der Dimension 170 x 10 x 4 mm gemessen.

25

Das Spannungsrißverhalten (ESC-Verhalten) wird an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm, Verarbeitungstemperatur 260°C, untersucht. Als Testmedium wird eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper werden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung in Prozent) und bei Raumtemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten

30

wird über die Rissbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Vordehnung im Testmedium beurteilt.

Die Bestimmung des Zug E-Moduls erfolgt nach DIN 53 457/ISO 527.

5

Der Rohdon wird qualitativ durch +/- beurteilt (visuelle Beurteilung).

Die Messung der Viskosität erfolgt nach DIN 58 811

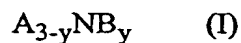
10

Tabelle: Formmassen und ihre Eigenschaften

Beispiel	1 (Vgl.)	2
Komponente		
A	67,60	67,60
B	10,50	10,50
C	8,80	8,80
D	11,90	5,95
E.1 und E.2 im Gewichts- verhältnis 1:3	-	5,95
F	0,8	0,8
Entformungsmittel	0,4	0,4
Eigenschaften:		
UL 94 V 3,2 mm	V0	V0
Gesamt-Nachbrennzeit [s]	5	1
E-Modul [N/mm ²]	2474	2554
Schmelzviskosität 260°C/1000 s ⁻¹	141,3	112,2
Rohton	0	+
a _n (Bindenaht) $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2} \right]$	6,4	6,7

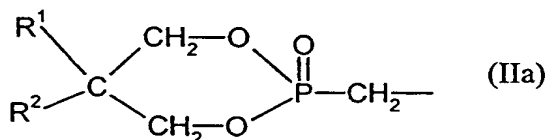
Patentansprüche

1. Blends enthaltend Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat und 0,1 bis 30 Gew.-Teile Phosphonatamin der Formel (I)

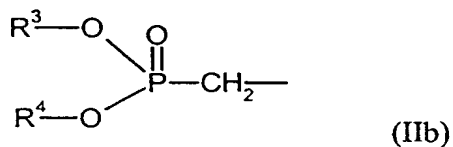


in welcher

A für einen Rest der Formel (IIa)



oder (IIb)



steht,

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl oder für unsubstituiertes oder substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl, stehen,

R^3 und R^4 unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl stehen oder

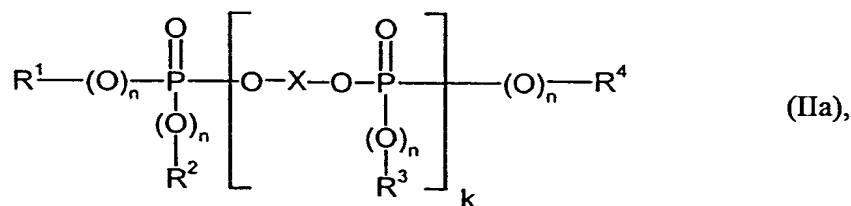
Le M 33714

R³ und R⁴ zusammen für unsubstituiertes oder substituiertes C₃-C₁₀-Alkylen stehen,

y die Zahlenwerte 0, 1 oder 2 bedeuten und

B unabhängig für Wasserstoff, gegebenenfalls halogeniertes C₂-C₈-Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes C₆-C₁₀-Aryl steht, und

0,1 bis 20 Gew.-Teile mindestens einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formeln (IIa), (IIb), (IIc) und (IId)



worin

R¹, R², R³ und R⁴, unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C₁- bis C₈-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl und/oder Halogen substituiertes C₅- bis C₆-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Aryl oder C₇- bis C₁₂-Aralkyl stehen,

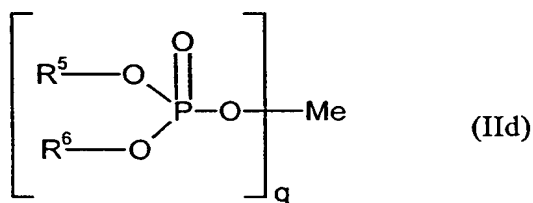
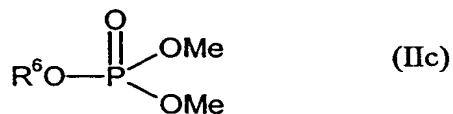
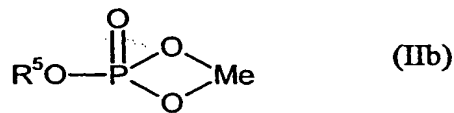
n unabhängig voneinander, 0 oder 1

k 0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten;

Lc A 33714

- 37 -



5

worin

10

R^5 und R^6 unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C_1 - C_{24} -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_{10} -Alkyl substituiertes C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl bedeuten,

oder

15

R^5 und R^6 im Falle der Formel (IIId) eine Alkyl-Kette bilden,

Me für ein Metall, ausgewählt aus der 1. bis 3. Hauptgruppe und VIII, 1B und 2B der Nebengruppe des Periodensystems steht,

20

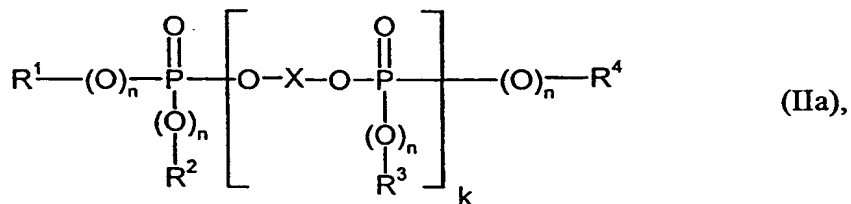
und q durch die Wertigkeit des Metallions bestimmt wird,

und gegebenenfalls Schlagzähmodifikationen, wobei die Mengenangaben sich auf die Gesamtmischung beziehen.

Lo A 33 714

2. Blends gemäß Anspruch 1, enthaltend 0,1 bis 30 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmischung, Phosphonatamin und 0,5 bis 20 Gew.-Teile mindestens eine Phosphorverbindung der Formeln (IIa), (IIb), (IIc) und (IId).
- 5 3. Blends gemäß Anspruch 1 und 2 enthaltend Pfropfpolymerisate als Schlagzähmodifikatoren.
4. Blends gemäß Anspruch 1 bis 3 enthaltend
- 10 A) 40 bis 99 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyester-carbonat
- B) 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat von
- 15 B.1) 5 bis 95 Gew.-% einem oder mehreren Vinylmonomeren auf
- B.2) 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$
- 20 C) 0 bis 45 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,
- 25 D) 0,1 bis 30 Gew.-Teile mindestens eine Komponente, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphonatamine der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
- E) 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphorverbindung, ausgewählt aus mindestens einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formeln (IIa), (IIb), (IIc) und (IId),
- 30

2. A 33714



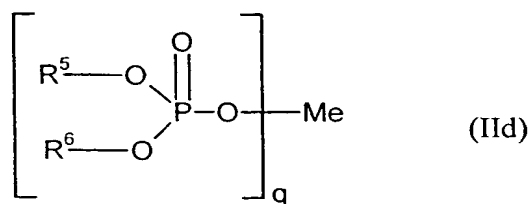
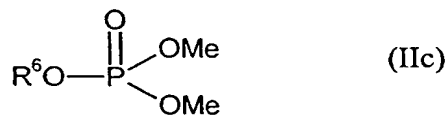
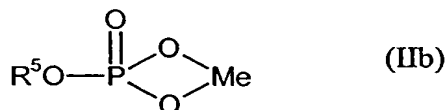
worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 - bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl und/oder Halogen substituiertes C_5 - bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{20} -Aryl oder C_7 - bis C_{12} -Aralkyl stehen,

n unabhängig voneinander, 0 oder 1

k 0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten;



Le A 33714

worin

5 R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes
C₁-C₂₄-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder
C₁-C₁₀-Alkyl substituiertes C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl
oder C₇-C₁₂-Aralkyl bedeuten,

oder

10 R⁵ und R⁶ im Falle der Formel (II d) eine Alkyl-Kette bilden,

Me für ein Metall, ausgewählt aus der 1. bis 3. Hauptgruppe und
VIII, 1B und 2B der Nebengruppe des Periodensystems steht,

15 und q durch die Wertigkeit des Metallions bestimmt wird,

F) 0 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin,

wobei die Summe der Gew.-Teile aller Blendkomponenten 100 beträgt.

20

5. Blends gemäß Anspruch 1 bis 4, enthaltend

60 bis 98,5 Gew.-Teile A

1 bis 40 Gew.-Teile B

25

0 bis 30 Gew.-Teile C

1 bis 25 Gew.-Teile D

1 bis 18 Gew.-Teile E und

0,1 bis 1 Gew.-Teile F.

Lo A 33 714

6. Blends gemäß Anspruch 1 bis 5, enthaltend
- 2 bis 25 Gew.-Teile B
2 bis 20 Gew.-Teile D
5 2 bis 15 Gew.-Teile E und
0,1 bis 0,5 Gew.-Teile F.
7. Blends gemäß der vorhergehenden Ansprüche enthaltend 2 bis 25 Gew.-Teile C.
- 10
8. Blends nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, enthaltend Phosphonatamine ausgewählt aus der Gruppe 5,5,5',5',5'',5'''-Hexamethyltris(1,3,2-dioxaphosphorinanmethan)amino-2,2'-2''-trioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-dibutyl-5,5-dimethyl-, 2-oxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-N-ethyl-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N-[(5,5-dichloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)-methyl]-5,5-dichloromethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[(5,5-dichloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dichloromethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-di-(4-chlorobutyl)-5,5-dimethyl-2-oxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methan]-N-(2-chloroethyl)-5,5-di(chloromethyl)-, P2-dioxid.
- 15
- 20
- 25
9. Blends gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Vinylmonomere B.1 Gemische aus
- 30

Le A 33714

B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₄)-Alkylester und

5 B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester und/oder Derivate ungesättigter Carbonsäuren sind.

10. Blends gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Pfropfgrundlage B.2 ausgewählt ist aus mindestens einem Kautschuk aus der Gruppe bestehend aus Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chlorpren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

10

11. Blends gemäß der vorhergehenden Ansprüche enthaltend wenigstens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe der Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe und Pigmente.

15

12. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei die Komponenten A bis F und gegebenenfalls weiteren Zusätzen vermischt und schmelzcompoundiert werden.

20 13. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 bis 12 zur Herstellung von Formkörpern.

14. Formkörper, erhältlich aus Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 12.

25 15. Gehäuseteile, gemäß Anspruch 14.

Lo M 33 714

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No
PCT/EP 00/08161A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L69/00 C08K5/5353 C08K5/5357

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 640 655 A (BAYER AG) 1 March 1995 (1995-03-01) cited in the application page 3, line 29-31; claims 1-10; examples 2-7 ---	1-15
Y	EP 0 594 553 A (MONSANTO CO) 27 April 1994 (1994-04-27) claims 1-7 ---	1-15
Y	US 5 844 028 A (PAULIK FRANK E) 1 December 1998 (1998-12-01) cited in the application column 1, line 23-29; claim 1 ---	1-15
Y	US 4 054 544 A (ALBRIGHT JAMES A) 18 October 1977 (1977-10-18) column 3, line 33-46; claim 1 -----	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 December 2000

Date of mailing of the international search report

19/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rousseau, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08161

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0640655	A	01-03-1995	DE 4328656 A	02-03-1995
			DE 59408980 D	13-01-2000
			ES 2136040 T	16-11-1999
			JP 7082466 A	28-03-1995
			US RE36902 E	03-10-2000
			US 5672645 A	30-09-1997
EP 0594553	A	27-04-1994	US 5276066 A	04-01-1994
			AT 183747 T	15-09-1999
			CA 2108697 A	21-04-1994
			DE 69326109 D	30-09-1999
			DE 69326109 T	30-03-2000
			DK 594553 T	27-03-2000
			ES 2137247 T	16-12-1999
			JP 6228178 A	16-08-1994
			KR 151600 B	15-10-1998
US 5844028	A	01-12-1998	NONE	
US 4054544	A	18-10-1977	BE 854261 A	04-11-1977
			CA 1092140 A	23-12-1980
			DE 2719738 A	10-11-1977
			FR 2350353 A	02-12-1977
			GB 1540958 A	21-02-1979
			IT 1104774 B	28-10-1985
			JP 1176005 C	14-11-1983
			JP 53002423 A	11-01-1978
			JP 57048075 B	14-10-1982
			NL 7704713 A	08-11-1977
			SE 7705138 A	06-11-1977

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: Aktenzeichen

PCT/EP 00/08161

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L69/00 C08K5/5353 C08K5/5357

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 640 655 A (BAYER AG) 1. März 1995 (1995-03-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 29-31; Ansprüche 1-10; Beispiele 2-7	1-15
Y	EP 0 594 553 A (MONSANTO CO) 27. April 1994 (1994-04-27) Ansprüche 1-7	1-15
Y	US 5 844 028 A (PAULIK FRANK E) 1. Dezember 1998 (1998-12-01) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 23-29; Anspruch 1	1-15
Y	US 4 054 544 A (ALBRIGHT JAMES A) 18. Oktober 1977 (1977-10-18) Spalte 3, Zeile 33-46; Anspruch 1	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/12/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rousseau, F

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu den Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08161

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0640655 A	01-03-1995	DE 4328656 A	02-03-1995
		DE 59408980 D	13-01-2000
		ES 2136040 T	16-11-1999
		JP 7082466 A	28-03-1995
		US RE36902 E	03-10-2000
		US 5672645 A	30-09-1997
EP 0594553 A	27-04-1994	US 5276066 A	04-01-1994
		AT 183747 T	15-09-1999
		CA 2108697 A	21-04-1994
		DE 69326109 D	30-09-1999
		DE 69326109 T	30-03-2000
		DK 594553 T	27-03-2000
		ES 2137247 T	16-12-1999
		JP 6228178 A	16-08-1994
		KR 151600 B	15-10-1998
US 5844028 A	01-12-1998	KEINE	
US 4054544 A	18-10-1977	BE 854261 A	04-11-1977
		CA 1092140 A	23-12-1980
		DE 2719738 A	10-11-1977
		FR 2350353 A	02-12-1977
		GB 1540958 A	21-02-1979
		IT 1104774 B	28-10-1985
		JP 1176005 C	14-11-1983
		JP 53002423 A	11-01-1978
		JP 57048075 B	14-10-1982
		NL 7704713 A	08-11-1977
		SE 7705138 A	06-11-1977

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/18118 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 69/00, C08K 5/5353, 5/5357 (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESellschaft; 51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08161 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 22. August 2000 (22.08.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) Angaben zur Priorität: 199 41 827.6 2. September 1999 (02.09.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESellschaft [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZOBEL, Michael [DE/DE]; Linnicher Strasse 10, 40547 Düsseldorf (DE). ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstrasse 51, 41540 Dormagen (DE). DERR, Torsten [DE/DE]; Johann-Hendel-Strasse 15, 41542 Dormagen (DE). WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 41, 51375 Leverkusen (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 7. September 2001
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/18118 A3

(54) Title: FLAME-RESISTANT POLYCARBONATE ABS MOULDING MATERIALS

(54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE POLYCARBONAT-BLENDS

(57) Abstract: The invention relates to polycarbonate moulding materials that are provided with phosphonamines and phosphorus compounds. Said polycarbonate moulding materials have excellent flame resistance and very good mechanical properties such as weld line strength or elastic modulus and a good raw clay.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphonataminen und Phosphorverbindungen ausgerüstete Polycarbonat-Formmassen, die einen ausgezeichneten Flammenschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften wie Bindenahtfestigkeit oder E-Modul und einen guten Rohton aufweisen.



.

.

.

.

.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No

PCT/EP 00/08161

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L69/00 C08K5/5353 C08K5/5357

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 640 655 A (BAYER AG) 1 March 1995 (1995-03-01) cited in the application page 3, line 29-31; claims 1-10; examples 2-7	1-15
Y	EP 0 594 553 A (MONSANTO CO) 27 April 1994 (1994-04-27) claims 1-7	1-15
Y	US 5 844 028 A (PAULIK FRANK E) 1 December 1998 (1998-12-01) cited in the application column 1, line 23-29; claim 1	1-15
Y	US 4 054 544 A (ALBRIGHT JAMES A) 18 October 1977 (1977-10-18) column 3, line 33-46; claim 1	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 December 2000

Date of mailing of the international search report

19/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rousseau, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern Application No

PCT/EP 00/08161

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0640655	A	01-03-1995	DE 4328656 A	02-03-1995
			DE 59408980 D	13-01-2000
			ES 2136040 T	16-11-1999
			JP 7082466 A	28-03-1995
			US RE36902 E	03-10-2000
			US 5672645 A	30-09-1997
EP 0594553	A	27-04-1994	US 5276066 A	04-01-1994
			AT 183747 T	15-09-1999
			CA 2108697 A	21-04-1994
			DE 69326109 D	30-09-1999
			DE 69326109 T	30-03-2000
			DK 594553 T	27-03-2000
			ES 2137247 T	16-12-1999
			JP 6228178 A	16-08-1994
			KR 151600 B	15-10-1998
US 5844028	A	01-12-1998	NONE	
US 4054544	A	18-10-1977	BE 854261 A	04-11-1977
			CA 1092140 A	23-12-1980
			DE 2719738 A	10-11-1977
			FR 2350353 A	02-12-1977
			GB 1540958 A	21-02-1979
			IT 1104774 B	28-10-1985
			JP 1176005 C	14-11-1983
			JP 53002423 A	11-01-1978
			JP 57048075 B	14-10-1982
			NL 7704713 A	08-11-1977
			SE 7705138 A	06-11-1977

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Intern: Aktenzeichen

PCT/EP 00/08161

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L69/00 C08K5/5353 C08K5/5357

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 640 655 A (BAYER AG) 1. März 1995 (1995-03-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 29-31; Ansprüche 1-10; Beispiele 2-7	1-15
Y	EP 0 594 553 A (MONSANTO CO) 27. April 1994 (1994-04-27) Ansprüche 1-7	1-15
Y	US 5 844 028 A (PAULIK FRANK E) 1. Dezember 1998 (1998-12-01) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 23-29; Anspruch 1	1-15
Y	US 4 054 544 A (ALBRIGHT JAMES A) 18. Oktober 1977 (1977-10-18) Spalte 3, Zeile 33-46; Anspruch 1	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rousseau, F

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu einer Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen

PCT/EP 00/08161

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(r) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0640655 A	01-03-1995	DE 4328656 A	02-03-1995
		DE 59408980 D	13-01-2000
		ES 2136040 T	16-11-1999
		JP 7082466 A	28-03-1995
		US RE36902 E	03-10-2000
		US 5672645 A	30-09-1997
EP 0594553 A	27-04-1994	US 5276066 A	04-01-1994
		AT 183747 T	15-09-1999
		CA 2108697 A	21-04-1994
		DE 69326109 D	30-09-1999
		DE 69326109 T	30-03-2000
		DK 594553 T	27-03-2000
		ES 2137247 T	16-12-1999
		JP 6228178 A	16-08-1994
		KR 151600 B	15-10-1998
US 5844028 A	01-12-1998	KEINE	
US 4054544 A	18-10-1977	BE 854261 A	04-11-1977
		CA 1092140 A	23-12-1980
		DE 2719738 A	10-11-1977
		FR 2350353 A	02-12-1977
		GB 1540958 A	21-02-1979
		IT 1104774 B	28-10-1985
		JP 1176005 C	14-11-1983
		JP 53002423 A	11-01-1978
		JP 57048075 B	14-10-1982
		NL 7704713 A	08-11-1977
		SE 7705138 A	06-11-1977

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/18118 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 69/00 (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08161
- (22) Internationales Anmeldedatum:
22. August 2000 (22.08.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 41 827.6 2. September 1999 (02.09.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZOBEL, Michael [DE/DE]; Linnicher Strasse 10, 40547 Düsseldorf (DE).
ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstrasse 51, 41540 Dormagen (DE). DERR, Torsten [DE/DE]; Johann-Hendel-Strasse 15, 41542 Dormagen (DE). WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 41, 51375 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/18118 A2

(54) Title: FLAME-RESISTANT POLYCARBONATE ABS MOULDING MATERIALS

(54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE POLYCARBONAT-BLENDS

(57) Abstract: The invention relates to polycarbonate moulding materials that are provided with phosphonatamines and phosphorus compounds. Said polycarbonate moulding materials have excellent flame resistance and very good mechanical properties such as weld line strength or elastic modulus and a good raw clay.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphonataminen und Phosphorverbindungen ausgerüstete Polycarbonat-Formmassen, die einen ausgezeichneten Flammschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften wie Bindenahtfestigkeit oder E-Modul und einen guten Rohnton aufweisen.

Flammwidrige Polycarbonat-Blends

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphonataminen und Phosphorverbindungen ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Blends, die einen ausgezeichneten Flammschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften wie Bindehaftfestigkeit oder E-Modul und einen guten Rohton aufweisen.

US-P 4 073 767 und 5 844 028 beschreiben cyclische Phosphorverbindungen einschließlich Phosphorinan-Ringe als geeignete Flammenschutzmittel für Polyurethane, Polycarbonate, Polyester und Polyamide. In US-P 4 397 750 werden bestimmte cyclische Phosphonatester als effiziente Flammenschutzmittel für Polypropylen und andere Polyolefine beschrieben. In US-P 5 276 066 und US-P 5 844 028 werden bestimmte (1,3,2-Dioxaphosphorinanmethan)-Amine beschrieben, die geeignete Flammenschutzmittel für Polyurethane, Polyester, Styrolpolymere, PVC, PVAc oder Polycarbonat darstellen.

US-P 3 505 431, FR-P 1 371 139, US-P 3 711 577, US-P 4 054 544 beschreiben acyclische Trisphosphonatamine, die z.T. halogeniert sind.

In EP-A 0 640 655 werden Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigen Copolymerisaten und Ppropfpolymerisaten beschrieben, die mit monomeren und/oder oligomeren Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstet werden können.

In EP-A 0 363 608 werden flammwidrige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Ppropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammschutzadditive beschrieben. Für manche Anwendungen, wie beispielsweise Formteile im Innern von Gehäuseteilen, ist die Wärmeformbeständigkeit dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

In US-P 5 061 745 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Pfropfpolymerisat und/oder styrolhaltigem Copolymer und Monophosphaten als Flammenschutzadditive beschrieben. Zur Herstellung dünnwandiger Gehäuseteile ist das Niveau der Spannungsrissbeständigkeit dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

Eine Kombination aus Phosphonataminen und Phosphorverbindungen wird weder in WO 9740092 noch in EP-A 728 811 beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Polycarbonat-Formmassen mit einer verbesserten Flammfestigkeit durch verbesserte Nachbrennzeiten und ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften wie Bindehaftfestigkeit, E-Modul sowie einer guten Verarbeitbarkeit und Rohton. Dieses Eigenschaftsspektrum wird besonders bei Anwendungen im Bereich Datentechnik wie etwa für Gehäuse von Monitoren, Druckern, Printern, Kopierern usw. gefordert.

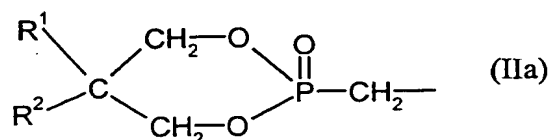
Es wurde nun gefunden, dass Zusammensetzungen, die Polycarbonat und Phosphonatamine in Kombination mit Phosphorverbindungen und/oder Salzen von Phosphatverbindungen und gegebenenfalls weiteren Blendpartnern enthalten, die gewünschten Eigenschaften aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Zusammensetzungen enthaltend Polycarbonat, mindestens ein Phosphonatamin der Formel (I)

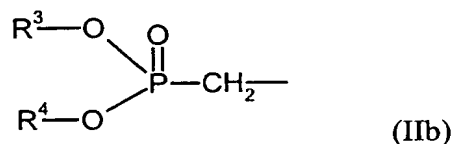
$$A_{3-y}-N-B_y \quad (I),$$

in welcher

A für einen Rest der Formel (IIa)



oder (IIb)



steht,

10 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkyl oder für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -Aryl, stehen,

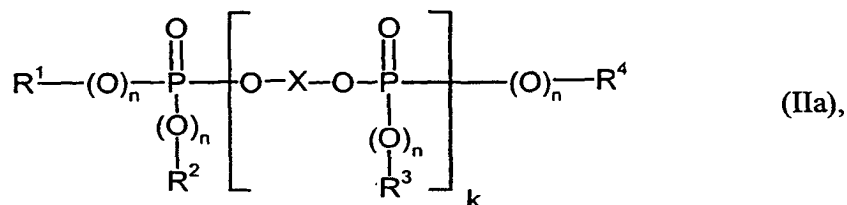
R^3 und R^4 unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -Aryl stehen oder

15 R^3 und R^4 zusammen für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ -Alkylen stehen,

y die Zahlenwerte 0, 1 oder 2 bedeuten und

20 B unabhängig für Wasserstoff, gegebenenfalls halogeniertes $\text{C}_2\text{--C}_8$ -Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -Aryl steht,

und mindestens eine Phosphorverbindung der Formeln (IIa), (IIb), (IIc) und (IId)



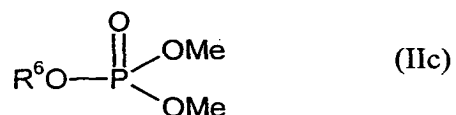
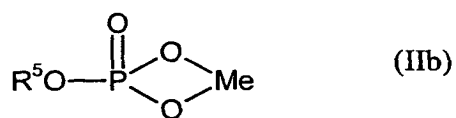
worin

R¹, R², R³ und R⁴, unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C₁- bis C₈-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C₅- bis C₆-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Aryl oder C₇- bis C₁₂-Aralkyl stehen,

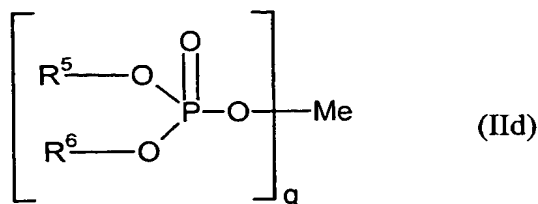
n unabhängig voneinander, 0 oder 1

k 0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,



- 5 -



worin

5 R^5 und R^6 unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C_1 - C_{24} -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_{10} -Alkyl substituiertes C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl bedeuten,

oder

10

R^5 und R^6 im Falle der Formel (IId) eine Alkyl-Kette, vorzugsweise mit bis zu 6, insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bilden,

15 Me für ein Metall, ausgewählt aus der 1. bis 3. Hauptgruppe und VIII, 1B und 2B der Nebengruppe des Periodensystems steht,

und q durch die Wertigkeit des Metallions bestimmt wird,

und gegebenenfalls Schlagzähmodifikatoren.

20

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält vorzugsweise 0,1 bis 30, besonders bevorzugt 1 bis 25, ganz besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-Teile Phosphonatamin und vorzugsweise 0,5 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 18, insbesondere 2 bis 15 Gew.-Teile Phosphorverbindung, wobei die Mengenangaben bezogen sind auf die

25 Gesamtmischung.

Vorzugsweise enthalten die Zusammensetzungen als Schlagzähmodifikator Pfropf-polymerisat und gegebenenfalls Vinyl(co)polymerisat und/oder Polyalkylen-terephthalat.

5 Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Blends enthaltend

A) 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat

10 B) 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile Pfropf-polymerisat von

B.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmono-
meren auf

15

B.2) 95 bis 5, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundla-
gen mit einer Glasumwandlungstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $<0^{\circ}\text{C}$, be-
sonders bevorzugt $<-20^{\circ}\text{C}$,

20 C) 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile
mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der
Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,

25 D) 0,1 bis 30 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-Teile, besonders bevor-
zugt 2 bis 20 Gew.-Teile Phosphonatamin der oben beschriebenen Formel (I)

E) 0,5 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 18 Gew.-Teile, besonders bevor-
zugt 2 bis 15 Gew.-Teile, ausgewählt aus mindestens einer Phosphorverbin-
dung der oben beschriebenen Formeln (IIa), (IIb), (IIc) und (IId),

30

F) 0 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teile, insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin,

wobei die Summe der Gew.-Teile der Komponenten 100 ergibt.

5

Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-
carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbe-
kannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe bei-
spielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Pub-
lishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376,
DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromati-
scher Polyester-
carbonate z. B. DE-OS 3 077 934).

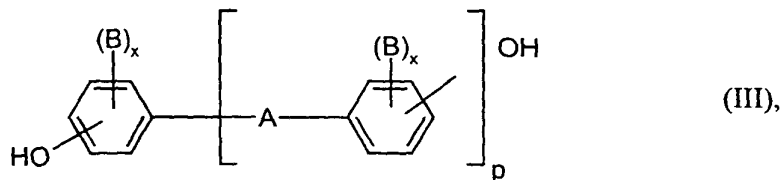
15

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von
Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aro-
matischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalo-
geniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung
von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Ver-
wendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispiels-
weise Triphenolen oder Tetraphenolen.

20

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen
Polyester-
carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (III)

25

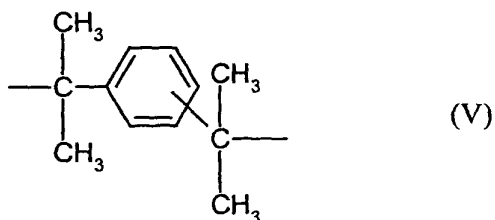
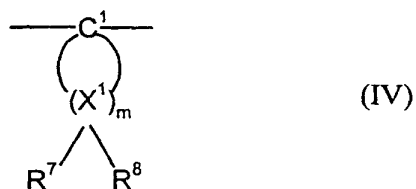


wobei

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalky-
 den, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische
 gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

5

oder ein Rest der Formel (IV) oder (V)



10

B jeweils C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor
 und/oder Brom

15 x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

20 R⁷ und R⁸ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff
 oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X¹ Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einen Atom X^1 , R^7 und R^8 gleichzeitig Alkyl sind.

5 Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)- C_1 - C_5 -alkane, Bis-(hydroxyphenyl)- C_5 - C_6 -cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

10 Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten
15 Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

20 Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

25 Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butyl-
30 phenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzen-

den Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

5 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

10 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

15 Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A) können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxan-

20 haltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten

25 Diphenole, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyester-carbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C_1 - C_{22} -Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C_2 - C_{22} -Monocarbonsäurechloride in Betracht.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 2 940 024 und DE-OS 3 007 934).

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Napthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-

hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxy-phenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl]-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

10 In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate
15 kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyester-carbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-
20 Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

25 **Komponente B**

Die Komponente B umfasst ein oder mehrere Pfröppolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren
30 auf

B.2 95 bis 5, vorzugsweise 70 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $< -20^{\circ}\text{C}$.

5 Die Pfropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise 0,10 bis 0,5 μm , besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40 μm .

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

10

B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C_1 - C_4)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

15

B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

20

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

25

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Für die Pfropfpolymerisate B geeignete Pfropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und

30

gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

5 Bevorzugte Pfropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, dass die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb $<10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $<0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $<-10^{\circ}\text{C}$ liegt.

10

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

15 Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z.B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z. B. in der DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pfropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

20 Die Pfropfcopolymerisate B werden durch radikalische Polymerisation, z.B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

25 Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-P 4 937 285 hergestellt werden.

30 Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymeri-

sation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen.

5 Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

10

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

15

20 Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

25 Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage B.2.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfpfgrundlage B.2 zu beschränken.

- 5 Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfpfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfpfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.
- 10

Weitere geeignete Pfpfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pfpfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

15

Der Gelgehalt der Pfpfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

- 20 Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenzmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

25 **Komponente C**

Die Komponente C umfasst ein oder mehrere thermoplastische Vinyl (co)polymerisate C.1 und/oder Polyalkylenterephthalate C.2.

- 30 Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile),

(Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

- 5 C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kern-substituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und
- 10 C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise
- 15 Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Die (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

20

Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Masspolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation)

25 zwischen 15 000 und 200 000.

Die Polyalkylterephthalate der Komponente C.2 sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen

30 Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

5

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexan-diessigsäure.

10

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

15

20

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-OS 1 900 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

25

30

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol

und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylen-terephthalate.

Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

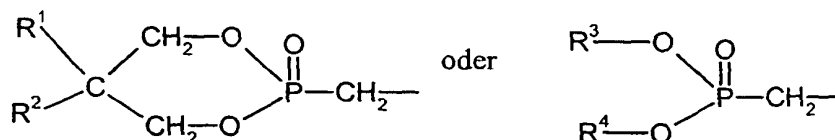
15 Komponente D

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Flammschutzmittel wenigstens eine Phosphonatamin-Verbindung der Formel (I)

20 $A_{3-y}NB_y$ (I),

in welcher

25 A für



steht,

wobei

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 sowie B und y die oben angegebene Bedeutung haben.

B steht vorzugsweise unabhängig für Wasserstoff, für Ethyl, n- oder iso-Propyl, welche durch Halogen substituiert sein können, unsubstituiertes oder durch
 5 C_1 - C_4 -Alkyl und/oder Halogen substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl, insbesondere Phenyl oder Naphthyl.

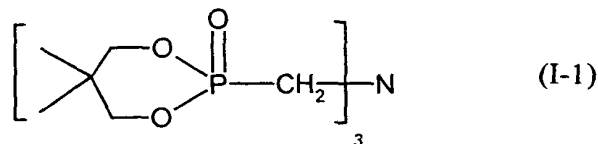
Alkyl in R^1 , R^2 , R^3 und R^4 steht unabhängig vorzugsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sec. oder tert. Butyl, Pentyl oder Hexyl.

10 Substituiertes Alkyl in R^1 , R^2 , R^3 und R^4 steht unabhängig vorzugsweise für durch Halogen substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, insbesondere für ein- oder zweifach substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sec. oder tert.-Butyl, Pentyl oder Hexyl.

15 R^3 und R^4 bilden zusammen mit dem Kohlenstoff, an das sie gebunden sind, vorzugsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

20 C_6 - C_{10} -Aryl steht in R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig vorzugsweise für Phenyl, Naphthyl oder Binaphthyl, insbesondere o-Phenyl, o-Naphthyl, o-Binaphthyl, welche durch Halogen (im allgemeinen ein-, zwei- oder dreifach) substituiert sein können.

Beispielhaft und vorzugsweise werden genannt: 5,5,5',5',5'',5''-Hexamethyl-
 25 tris(1,3,2-dioxaphosphorinan-methan)amin-2,2',2''-trioxid der Formel (I-1)

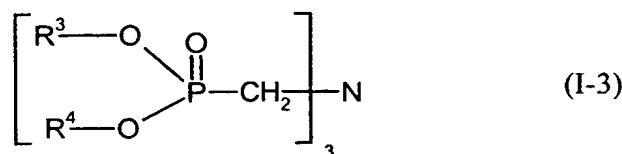
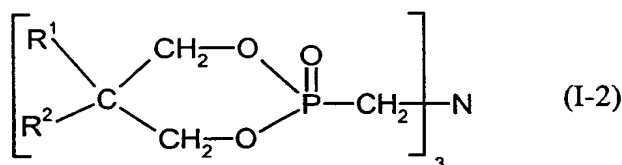


(Versuchsprodukt XPM 1000 Fa. Solutia Inc., St. Louis, USA)

1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-dibutyl-5,5-dimethyl-, 2-oxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-N-ethyl-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N-[(5,5-dichloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)-methyl]-5,5-di-chloromethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[(5,5-di-chloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dichloromethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-di-(4-chlorobutyl)-5,5-dimethyl-2-oxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methan]-N-(2-chloroethyl)-5,5-di(chloromethyl)-, P2-dioxid.

Bevorzugt sind weiterhin:

Verbindungen der Formel (I-2) oder I-3)



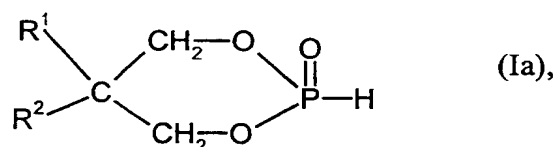
wobei

R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-2), (I-1). Besonders bevorzugt sind auch die oben genannten Einzelverbindungen.

Die Verbindungen der Formel (I) können nach folgenden Verfahren hergestellt werden:

- a) PCl_3 wird zu einer Mischung von 1,3-Diol-Derivaten, Wasser und einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur von 10-60°C zugegeben. Man erhält dabei ein 5,5-disubstituiertes 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-oxid der Formel (Ia)



wobei R_1 und R_2 die oben genannte Bedeutung haben,

- b) nach Reinigung wird das 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-oxid in Paraformaldehyd mit einem Amin $B_y\text{NH}_{3-y}$, wobei B und y die oben genannte Bedeutung haben, zur Reaktion gebracht,
- c) nach erneuter Reinigung und Trocknung wird das Phosphonatamin der Formel (I) erhalten.

Eine detaillierte Beschreibung des Herstellungsverfahrens kann aus US-Patentschrift 5 844 028 entnommen werden.

Komponente E

Die Komponente E umfasst eine oder mehrere Phosphor-Verbindungen oder eine Mischung aus wenigstens einer Mono- und wenigstens einer Oligomeren-Phosphor-
5 verbindung der oben genannten Formeln (IIa), (IIb), (IIc) und (IId).

In der Formel (IIa) haben R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , die oben angegebenen Bedeutungen. Bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl. Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und
10 R^4 können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

15 X in der Formel (IIa) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich vorzugsweise von Diphenolen der Formel (III) ab wie z.B. Diphenylphenol, Bisphenol A bzw. von Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierten oder bromierten Derivaten.

20 n in der Formel (IIa) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

k steht für Werte von 0 bis 30, vorzugsweise für einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6.

25

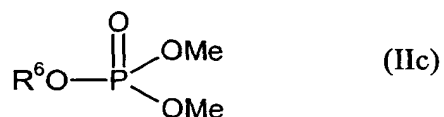
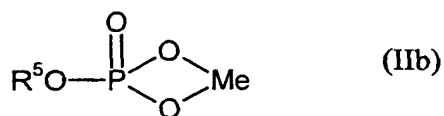
Als erfindungsgemäße Komponente E werden insbesondere Mischungen aus vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 40 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphorverbindung und wenigstens einer oligomeren Phosphorverbindung der Formel (IIa) beziehungsweise eines Gemisches von oligomeren Phosphorverbindungen in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 88 Gew.-%, bezogen auf
30 die Gesamtmenge an Phosphorverbindungen, eingesetzt.

Monophosphorverbindungen der Formel (IIa) sind insbesondere Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphensäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid.

Die Mischungen aus monomeren und oligomeren Phosphorverbindungen der Formel (I) weisen durchschnittliche k-Werte von 0,3 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 6 auf.

Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente E sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 363 608, EP-A 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

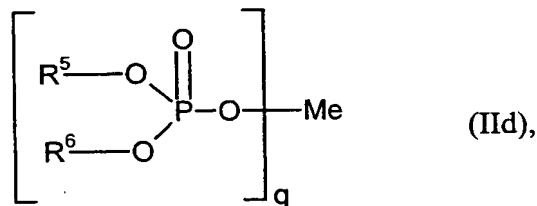
Die erfindungsgemäßen Formmassen können als Phosphorverbindungen Metallverbindungen von Monoestern der Phosphorsäure der Formel (IIb) und/oder (IIc),



25

oder Metallverbindungen von Diestern der Phosphorsäure gemäß Formel (IId) enthalten

- 25 -



worin R^5 und R^6 , Me und q die zuvor beschriebene Bedeutung haben.

- 5 R^5 und R^6 stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für gegebenenfalls halogeniertes (vorzugsweise durch Chlor und/oder Brom) C_1 - C_{15} -, insbesondere C_1 - C_{10} -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen (vorzugsweise Chlor und/oder Brom) und/oder C_1 - C_6 -, insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, substituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Phenyl-
10 C_1 - C_4 -alkyl (wie Benzyl).

R^5 und R^6 stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

15

Geeignete Metalle Me stellen die 1. bis 3. Hauptgruppe sowie die Nebengruppe VIII, IB und IIB des Periodensystems (nach Mendelejew) dar, bevorzugt sind Metalle aus der 2. und 3. Hauptgruppe und der II. Nebengruppe.

- 20 Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Metalle Mg, Ca, Ba, Bor, Al und Zn.

- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Metallverbindungen der Phosphorsäureester sind literaturbekannte Verfahren wie beispielsweise das Umesterungsverfahren ausgehend von Triestern der Phosphorsäure oder das Säurehalogenid-Verfahren, ausgehend von Phosphorylchlorid geeignet (EP-A 0 801 116; J. Org. Chem. 1978, Vol. 43, Nr. 1, S. 24-31).
- 25

Vorzugsweise werden bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Phosphorsäureester die anorganischen Reaktionskomponenten in feinstteiliger Form eingesetzt. Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind $\leq 1 \mu\text{m}$, vorzugsweise $\leq 200 \text{ nm}$.

5

Komponente F

Die fluorierten Polyolefine F sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine F eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Polyolefine F sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen(Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastica Encyclopedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wässrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C , vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C . (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm^3 , die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1 000 μm liegen.

30

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine F sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 μm , vorzugsweise 0,08 bis 10 μm , und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm^3 und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate F mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate B eingesetzt.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Zubereitungen sind die fluorierten Polyolefine F:

- 10 F.1) als koagulierte Mischung mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei das fluorierte Polyolefin F bzw. Polyolefingemisch als Emulsion mit mindestens einer Emulsion der Komponenten A bis C gemischt und anschließend koaguliert wird.
- 15 F.2) als Präcompound mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei die fluorierten Polyolefine F als Pulver mit einem Pulver oder einem Granulat mindestens einer der Komponenten A bis C vermischt und in der Schmelze, im allgemeinen bei Temperaturen von 208°C bis 330°C in den üblichen Aggregaten wie Innenknetzer, Extruder oder Doppelwellenschnecken, compoundiert wird.
- 20

Bevorzugte Zubereitungen für die fluorierten Polyolefine F sind koagulierte Mischungen mit einem Pffropfpolymerisat B oder einem Vinyl(co)polymerisat C.

- 25 Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine F sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 μm und Dichten von 2,0 g/cm^3 bis 2,3 g/cm^3 .

- 30 Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus B und F wird zuerst eine wässrige Emulsion (Latex) eines Pffropfpolymerisates B mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisates F vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-

Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B kann den Anteil des Pffropfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Pffropfpolymerisat und fluoriertem Polyolefinen einschließen.

In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Pffropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat F bei 95:5 bis 60:40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flamm- schutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammoniummolybdat, Zink-

borat, Ammoniumborat, Bariummetaborat, Talk, Silikat, Siliziumoxid und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

5 Die erfindungsgemäßen Blends enthaltend die Komponenten A bis F und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die Kom-
10 ponente F vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtempera-
15 tur) als auch bei höherer Temperatur.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung der Formmassen.

20 Die erfindungsgemäßen Blends eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit und Bindenahtfestigkeit und ihrer guten mechanischen Eigenschaften zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an Bruchbeständigkeit.

25 Die Blends der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguss hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor
30 und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:

- 5 Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Radkappen, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke, Massagegeräte und Gehäuse dafür, Spielfahrzeuge für Kinder, Flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, Heckspoiler, Wärmeisolierte Transportbehältnisse, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Formteile für
10 Sanitär- und Badeausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

- Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.
15

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen
20 Formmassen.

Beispiele**Komponente A**

- 5 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

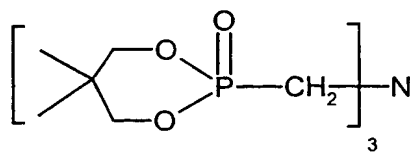
- 10 Pfpfopolymerisat von 45 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,40 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

15

Komponente C

- Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

20

Komponente D

- 25 (XPM 1000 Entwicklungsprodukt Fa. Solutia Inc., St. Louis, USA)

Komponente E

E.1 Triphenylphosphat, Disflamoll TP® der Firma Bayer AG, Leverkusen, Deutschland

5

E.2 m-Phenylen-bis(di-phenylphosphat), Fyrolflex® der Firma AKZO, Nobel Chemicals GmbH, 52349 Düren, Germany.

Komponente F

10

Batch aus SAN/Teflon im Gewichtsverhältnis 1:1: Blendex 446, General Electric, N.Y., USA.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

15

Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3-l-Innenknetzer. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

20

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm.

Zur Ermittlung der Bindenahtfestigkeit wird die Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 an der Bindenaht von beidseitig ausgespritzten Prüfkörpern (Verarbeitungstemperatur 260°C) der Dimension 170 x 10 x 4 mm gemessen.

25

Das Spannungsrissverhalten (ESC-Verhalten) wird an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm, Verarbeitungstemperatur 260°C, untersucht. Als Testmedium wird eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper werden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung in Prozent) und bei Raumtemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrissverhalten

30

wird über die Rissbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Vordehnung im Testmedium beurteilt.

Die Bestimmung des Zug E-Moduls erfolgt nach DIN 53 457/ISO 527.

5

Der Rohton wird qualitativ durch +/- beurteilt (visuelle Beurteilung).

Die Messung der Viskosität erfolgt nach DIN 58 811

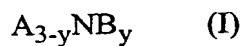
10

Tabelle: Formmassen und ihre Eigenschaften

Beispiel	1 (Vgl.)	2
Komponente		
A	67,60	67,60
B	10,50	10,50
C	8,80	8,80
D	11,90	5,95
E.1 und E.2 im Gewichts- verhältnis 1:3	-	5,95
F	0,8	0,8
Entformungsmittel	0,4	0,4
Eigenschaften:		
UL 94 V 3,2 mm	V0	V0
Gesamt-Nachbrennzeit [s]	5	1
E-Modul [N/mm ²]	2474	2554
Schmelzviskosität 260°C/1000 s ⁻¹	141,3	112,2
Rohton	0	+
a _n (Bindenaht) $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2} \right]$	6,4	6,7

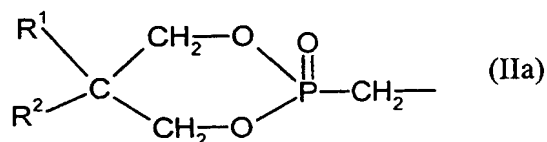
Patentansprüche

1. Blends enthaltend Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat und 0,1 bis 30 Gew.-Teile Phosphonatamin der Formel (I)

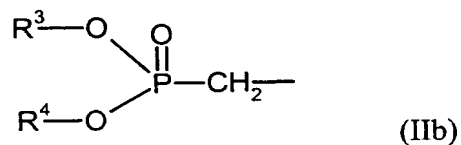


in welcher

A für einen Rest der Formel (IIa)



oder (IIb)



steht,

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl oder für unsubstituiertes oder substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl, stehen,

R^3 und R^4 unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl stehen oder

R^3 und R^4 zusammen für unsubstituiertes oder substituiertes C_3 - C_{10} -Alkylen stehen,

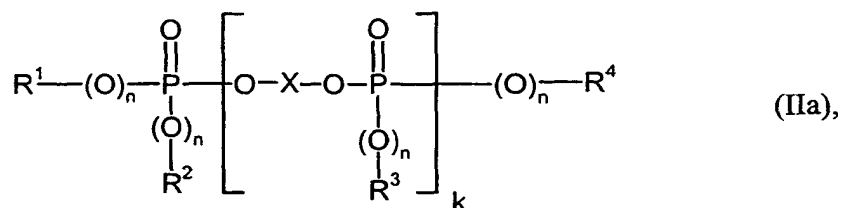
y die Zahlenwerte 0, 1 oder 2 bedeuten und

5

B unabhängig für Wasserstoff, gegebenenfalls halogeniertes C_2 - C_8 -Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl steht, und

0,1 bis 20 Gew.-Teile mindestens einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formeln (IIa), (IIb), (IIc) und (IId)

10



worin

15

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 - bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl und/oder Halogen substituiertes C_5 - bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{20} -Aryl oder C_7 - bis C_{12} -Aralkyl stehen,

20

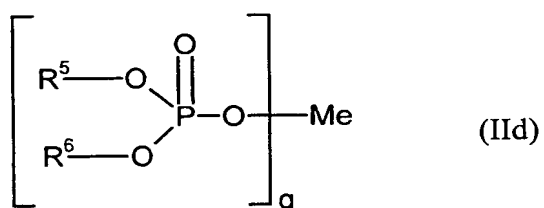
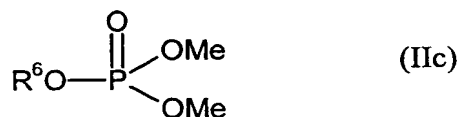
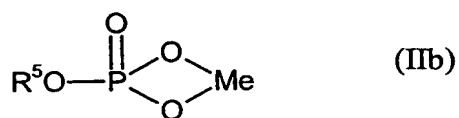
n unabhängig voneinander, 0 oder 1

k 0 bis 30 und

25

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten;

- 37 -



5

worin

10

R^5 und R^6 unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C_1 - C_{24} -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_{10} -Alkyl substituiertes C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl bedeuten,

oder

15

R^5 und R^6 im Falle der Formel (IId) eine Alkyl-Kette bilden,

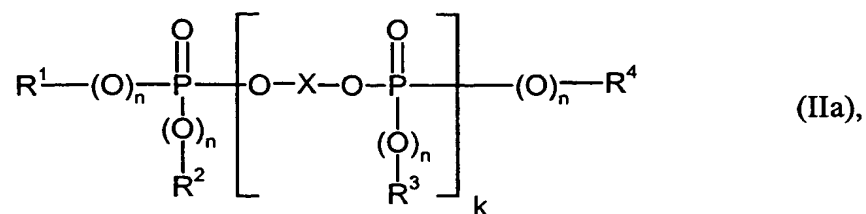
Me für ein Metall, ausgewählt aus der 1. bis 3. Hauptgruppe und VIII, 1B und 2B der Nebengruppe des Periodensystems steht,

20

und q durch die Wertigkeit des Metallions bestimmt wird,

und gegebenenfalls Schlagzähmodifikationen, wobei die Mengenangaben sich auf die Gesamtmischung beziehen.

2. Blends gemäß Anspruch 1, enthaltend 0,1 bis 30 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmischung, Phosphonatamin und 0,5 bis 20 Gew.-Teile mindestens eine Phosphorverbindung der Formeln (IIa), (IIb), (IIc) und (IIId).
- 5 3. Blends gemäß Anspruch 1 und 2 enthaltend Pfropfpolymerisate als Schlagzähmodifikatoren.
4. Blends gemäß Anspruch 1 bis 3 enthaltend
- 10 A) 40 bis 99 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyester-carbonat
- B) 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat von
- 15 B.1) 5 bis 95 Gew.-% einem oder mehreren Vinylmonomeren auf
- B.2) 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$
- 20 C) 0 bis 45 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,
- D) 0,1 bis 30 Gew.-Teile mindestens eine Komponente, ausgewählt aus
25 der Gruppe der Phosphonatamine der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
- E) 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphorverbindung, ausgewählt aus mindestens einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formeln (IIa), (IIb), (IIc) und (IIId),



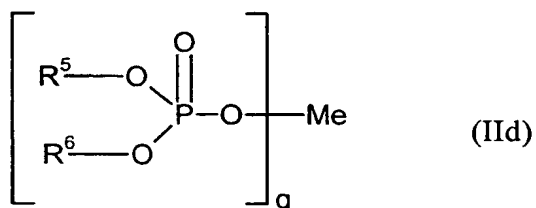
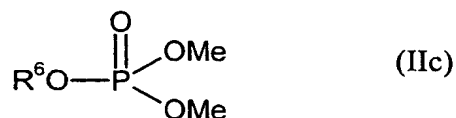
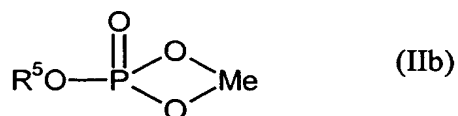
worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 - bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl und/oder Halogen substituiertes C_5 - bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{20} -Aryl oder C_7 - bis C_{12} -Aralkyl stehen,

n unabhängig voneinander, 0 oder 1

k 0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten;



worin

5 R^5 und R^6 unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C_1 - C_{24} -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_{10} -Alkyl substituiertes C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl bedeuten,

oder

10 R^5 und R^6 im Falle der Formel (IId) eine Alkyl-Kette bilden,

Me für ein Metall, ausgewählt aus der 1. bis 3. Hauptgruppe und VIII, 1B und 2B der Nebengruppe des Periodensystems steht,

15 und q durch die Wertigkeit des Metallions bestimmt wird,

F) 0 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin,

wobei die Summe der Gew.-Teile aller Blendkomponenten 100 beträgt.

20

5. Blends gemäß Anspruch 1 bis 4, enthaltend

60 bis 98,5 Gew.-Teile A

1 bis 40 Gew.-Teile B

25 0 bis 30 Gew.-Teile C

1 bis 25 Gew.-Teile D

1 bis 18 Gew.-Teile E und

0,1 bis 1 Gew.-Teile F.

6. Blends gemäß Anspruch 1 bis 5, enthaltend
- 2 bis 25 Gew.-Teile B
- 2 bis 20 Gew.-Teile D
- 5 2 bis 15 Gew.-Teile E und
- 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile F.
7. Blends gemäß der vorhergehenden Ansprüche enthaltend 2 bis 25 Gew.-Teile C.
- 10
8. Blends nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, enthaltend Phosphonatamine ausgewählt aus der Gruppe 5,5,5',5',5'',5'''-Hexamethyltris(1,3,2-dioxaphosphorinanmethan)amino-2,2'-2''-trioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-, P,2-dioxide; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-dibutyl-5,5-dimethyl-, 2-oxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-N-ethyl-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N-[(5,5-dichloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)-methyl]-5,5-dichloromethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[(5,5-dichloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dichloromethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-di-(4-chlorobutyl)-5,5-dimethyl-2-oxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methan]-N-(2-chloroethyl)-5,5-di(chloromethyl)-, P2-dioxid.
- 15
- 20
- 25
9. Blends gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Vinylmonomere B.1 Gemische aus
- 30

B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₄)-Alkylester und

5 B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester und/oder Derivate ungesättigter Carbonsäuren sind.

10 10. Blends gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Pfropfgrundlage B.2 ausgewählt ist aus mindestens einem Kautschuk aus der Gruppe bestehend aus Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, Acrylat-, Polyurethan-, Sili-
10 kon-, Chlorpren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

11. Blends gemäß der vorhergehenden Ansprüche enthaltend wenigstens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe der Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe und Pigmente.

15

12. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei die Komponenten A bis F und gegebenenfalls weiteren Zusätzen vermischt und schmelzcompoundiert werden.

20 13. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 bis 12 zur Herstellung von Formkörpern.

14. Formkörper, erhältlich aus Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 12.

25 15. Gehäuseteile, gemäß Anspruch 14.

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10/069745

Applicant's or agent's file reference LEA33714-WO	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/08161	International filing date (day/month/year) 22 August 2000 (22.08.00)	Priority date (day/month/year) 02 September 1999 (02.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 69/00		
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED

JUN 03 2002

TC 1700

Date of submission of the demand 05 March 2001 (05.03.01)	Date of completion of this report 07 November 2001 (07.11.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/08161

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-34, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-15, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-15	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. None of the international search report citations describes a blend containing polycarbonate and/or polyester carbonate, a phosphonate amine of Formula (I) and a phosphorous compound of Formula (IIa), (IIb), (IIc) or (IId). The subject matter of the present Claims 1 to 15 therefore appears to meet the requirements of PCT Article 33(2).
2. EP-A-0 640 655 (D1) relates to moulding compounds containing polycarbonate and a phosphorous compound of Formula (IIa). D1 is considered to be the closest prior art for the analysis of inventive step, since the moulding compounds described in that document are particularly suitable for producing housing components for data systems technology. The subject matter of the present claims differs from D1 in that the moulding compounds contain phosphonate amine compounds of Formula (I). It is not possible to derive from the application any comparative examples which use the moulding compounds known from D1. The applicant has not shown which problem is solved as a result of the combined use of phosphorous compounds of Formula (IIa) and phosphonate amines of Formula (I), where A is a



group of Formula (IIa) or (IIb). This also applies to the combined use of the phosphorous compounds of Formulae (IIb), (IIc) or (IId) with phosphonate amine of Formula (I), where A is a group of Formula (IIa) or (IIb). When compared with D1, the objective technical problem addressed by the subject matter of the application, which is solved by adding the phosphonate amine compounds of Formula (I), can therefore be seen as that of making available additional moulding compounds. EP-A-0 594 553 (D2), US-A-5 844 028 (D3) and US-A-4 054 544 (D4) disclose the use of the constituent (I) as a flame retardant. For a person skilled in the art wishing to make available additional moulding compounds, it was therefore obvious to him in view of D2, D3 and D4 to attempt to add phosphonate amine compounds of Formula (I). The subject matter of the present claims therefore does not involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

3. The subject matter of the present claims is industrially applicable (PCT Article 33(4)).

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 15 May 2001 (15.05.01)	
International application No. PCT/EP00/08161	Applicant's or agent's file reference LEA33714-WO
International filing date (day/month/year) 22 August 2000 (22.08.00)	Priority date (day/month/year) 02 September 1999 (02.09.99)
Applicant ZOBEL, Michael et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

05 March 2001 (05.03.01)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Zakaria EL KHODARY Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts LEA33714-WO	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/08161	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 22/08/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 02/09/1999
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐

Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐

Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P 00/08161

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L69/00 C08K5/5353 C08K5/5357

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 640 655 A (BAYER AG) 1. März 1995 (1995-03-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 29-31; Ansprüche 1-10; Beispiele 2-7	1-15
Y	EP 0 594 553 A (MONSANTO CO) 27. April 1994 (1994-04-27) Ansprüche 1-7	1-15
Y	US 5 844 028 A (PAULIK FRANK E) 1. Dezember 1998 (1998-12-01) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 23-29; Anspruch 1	1-15
Y	US 4 054 544 A (ALBRIGHT JAMES A) 18. Oktober 1977 (1977-10-18) Spalte 3, Zeile 33-46; Anspruch 1	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/12/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rousseau, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 00/08161

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0640655 A	01-03-1995	DE 4328656 A DE 59408980 D ES 2136040 T JP 7082466 A US RE36902 E US 5672645 A	02-03-1995 13-01-2000 16-11-1999 28-03-1995 03-10-2000 30-09-1997
EP 0594553 A	27-04-1994	US 5276066 A AT 183747 T CA 2108697 A DE 69326109 D DE 69326109 T DK 594553 T ES 2137247 T JP 6228178 A KR 151600 B	04-01-1994 15-09-1999 21-04-1994 30-09-1999 30-03-2000 27-03-2000 16-12-1999 16-08-1994 15-10-1998
US 5844028 A	01-12-1998	NONE	
US 4054544 A	18-10-1977	BE 854261 A CA 1092140 A DE 2719738 A FR 2350353 A GB 1540958 A IT 1104774 B JP 1176005 C JP 53002423 A JP 57048075 B NL 7704713 A SE 7705138 A	04-11-1977 23-12-1980 10-11-1977 02-12-1977 21-02-1979 28-10-1985 14-11-1983 11-01-1978 14-10-1982 08-11-1977 06-11-1977

